

10/524047

DOCKET NO.: 264731US0PCT

BT01 Rec'd PCT/PTC 08 FEB 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Stephan HUEFFER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08830

INTERNATIONAL FILING DATE: August 8, 2003

FOR: FORMULATION FOR USE IN CHROME-FREE AND CHROME TANNING

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Germany	102 37 259.4	14 August 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08830. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

Isenbruck | Bösl | Hörschler |  
Wichmann | Huhn, Patentanwälte  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
D-68165 Mannheim

## PCT COOPERATION TREATY

27. Okt. 2003

PCT

Frist:  
Vorfrist:  
WV:

**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

B1	
B2	
B3	
EDV	

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ISENBRUCK, Günter  
Isenbruck Bösl Hörschler Wichmann  
Huhn  
Theodor-Heuss-Anlage 12  
68165 Mannheim  
Germany

Date of mailing (day/month/year)

17 October 2003 (17.10.03)

Applicant's or agent's file reference

B02/0431PC

**IMPORTANT NOTIFICATION**

International application No.

PCT/EP03/08830

International filing date (day/month/year)

08 August 2003 (08.08.03)

International publication date (day/month/year)

Not yet published

Priority date (day/month/year)

14 August 2002 (14.08.02)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
14 Augu 2002 (14.08.02)	102 37 259.4	DE	02 Octo 2003 (02.10.03)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.75

Authorized officer

Hortensia SANTIAGO (Fax : 338 89 75)

Telephone No. (41-22) 338 9588

08. 09. 2003



EP03/08830

REC'D 02 OCT 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 37 259.4

**Anmeldetag:** 14. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Formulierung für den Einsatz in der  
Chromfrei- oder Chromgerbung

**IPC:** C 14 C 3/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 07. August 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Klostermeyer

BASF Aktiengesellschaft

14. August 2002  
B02/0431 IB/HKE/bl

---

**Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung**

---

5

Die Erfindung betrifft eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, umfassend ein Tonmineral sowie eine Verwendung von Tonmineralen.

In der Gerberei wird leichtverderbliche tierische Hautsubstanz durch vorbereitende Behandlung mit sogenannten Gerbhilfsmitteln, chemische Umsetzung mit Gerbstoffen und zweckentsprechende Zurichtung zu widerstandsfähigem Leder verarbeitet, das weich und geschmeidig bleibt und die gewünschten Gebrauchseigenschaften aufweist (vgl. Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 1538). Hierbei wird der die Kollagenstruktur der ursprünglichen Hautsubstanz stabilisierende hohe Wassergehalt reduziert und eine irreversible Stabilisierung durch Vernetzung mittels Gerbstoffen realisiert. Man unterscheidet anorganische, mineralische und organisch-chemische Gerbstoffe. Anorganische Gerbstoffe sind hauptsächlich Chrom (III)-Salze, Polyphosphate, Aluminium-, Zirkonium- und Eisen-Salze. Organische Gerbstoffe können synthetisch oder pflanzlichen Ursprungs sein (vgl. Römpf Chemie Lexikon, 9. Auflage, Seite 1541).

Anorganische Polymere waren bislang in der Gerberei in der Regel als Filler (Füllmittel) bekannt. Nach der in H. Herfeld: Bibliothek des Leders, Band 3, Umschau Verlag, Frankfurt, 2. Auflage, 1990, Seite 227 dargestellten Auffassung hätten anorganische Füllmittel keine Gerbwirkung. Dazu gehören Kaolin, feinteiliger Ton ("China Clay"), kolloidale Kieselsäure usw.. Diese Produkte lagern sich in den locker strukturierten Hautpartien und vorzugsweise in der Fleischseite ab. Die Beeinflussung des Narbenbildes ist sehr gering, die Schleifbarkeit wird oft verbessert, der Plüsch ist kürzer.

Nachteilig war hierbei jedoch die sehr lose Bindung bzw. die oberflächliche Einlagerung in die Hautsubstanz. Bei nachfolgenden Prozessschritten der Lederherstellung, beispielsweise dem sogenannten Millen, wurde daher ein erheblicher Anteil der eingelagerten Substanzen wieder freigesetzt und führte zum Zusetzen der Narben bzw. zu einer abrasiven Schädigung des Narbenbildes.

Die DE-C 969689 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven siliciumhaltigen Füllkörpern, insbesondere von Siliciumdioxid und/oder Silikaten in kolloiddisperser Form, mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1  $\mu$ , zur Egalisierung, Verkürzung und Verfeinerung des Schliffs von insbesondere Velourledern. Diese siliciumhaltigen Kolloidstaube sollen an der Kollagenfaser stark absorbiert werden, wodurch die Einlagerung auch bei nachfolgenden Arbeitsgängen weitgehend erhalten bleiben soll. Kolloiddisperses Siliciumdioxid, Silikate oder Mischungen hiervon haben jedoch den Nachteil, als dynamische Systeme, einer steten Veränderung zu unterliegen. Im Rahmen dieser Veränderung kommt es während der Lagerung bzw. während des Gebrauchs der Leder/Ledergüter durch Oswaldreifung zu einem Größenwachstum der primär eingelagerten Partikel bis hin zu sandartigen Agglomeraten. Dadurch wird beispielsweise bei Schuhoberledern durch die Walkarbeit in den Gehalten eine abrasive Schädigung des Leders verursacht. Diese sogenannte Silikatgerbung gilt daher als vergleichsweise unbeständig.

Der Fachfachartikel von Y. Lakshminarayana et al. in JALCA, Vol. 97, 2002, Seiten 14 bis 21 beschreibt die Verwendung von Bentoniten zur Herstellung von Pfropfpolymeren mit Methacrylsäure für den Einsatz in der Gerberei, insbesondere in der Nachbehandlung von chromgegerbtem Leder.

Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, eine stabile Formulierung umfassend ein Tonmineral für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung zur Verfügung zu stellen, die verbesserte Eigenschaften des damit erhaltenen Leders sowie eine Verbesserung des Verfahrens gewährleistet.

Entsprechend wurde eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung gefunden, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2  $\mu$ m oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5  $\mu$ m ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5  $\mu$ m ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehrerer der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

Es wurde überraschend gefunden, dass die Verwendung von Tonmineralen, die nach Delaminierung durch kräftiges Rühren in warmem Wasser einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen zu einer wesentlichen Verbesserung der Eigenschaften des danach erhaltenen Leders führt. Für die Delaminierung zur Bestimmung des zahlenmittleren Teilchendurchmessers ist eine Behandlung mit einer ausreichenden Menge, in der Regel etwa 950 ml Wasser bezogen auf 50 g des Tonminerals bei 50°C und kräftigem Rühren, von beispielsweise 250 U/min, 30 Minuten lang erforderlich, wobei das Tonmineral im Wasser dispergiert wird. Durch diese Behandlung soll sichergestellt werden, dass das Tonmineral solange delaminiert wird, bis sich die Teilchengröße nicht mehr verändert.

Die Bestimmung der Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung erfolgte gemäß ISO 13320-1 durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung mit einem Analysegerät der Firma Malvern, Typ Malvern 2000.

Es wird angenommen, dass für die Wirkung der Tonminerale mit den oben definierten Teilchengrößen die Wechselwirkung derselben mit den Kollagenketten der Haut wesentlich ist. Diese Wechselwirkung ist beispielsweise über Wasserstoffbrücken zwischen Kollagen und den Oberflächen-Hydroxylgruppen der Tonminerale möglich. Es wurde überraschend gefunden, dass Tonminerale mit den definierten Teilchengrößen irreversibel in die Haut eingelagert werden.

Tonminerale sind Verwitterungsprodukte aus primären Aluminosilikaten, das heißt aus Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Silicium ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, während Aluminium in oktaedrischer Koordination vorliegt. Tonminerale gehören weitaus überwiegend zu den Phyllosilikaten auch als Schichtsilikate oder Blattsilikate bezeichnet, in einigen Fällen aber auch zu den Band-Silikaten (vgl. Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 4651 und 4652).

Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist es besonders vorteilhaft, wenn das Tonmineral ein Phyllosilikat ist. Bevorzugt kann das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, sein.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose. Durch diese Behandlung wird unter anderem die Delaminierung des Tonminerals, insbesondere Schichtsilikats, unterstützt.

Als organische Polymere können in den erfindungsgemäßen Formulierungen beispielsweise Polymethacrylate, Polyacrylate, Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymere oder Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Formulierungen, wobei das Tonmineral einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1  $\mu\text{m}$  aufweist.

Besonders geeignet ist eine Formulierung, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2  $\mu\text{m}$  oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser, nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung kleiner als 0,5  $\mu\text{m}$  ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5  $\mu\text{m}$  ist, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt und der Aldehydgerbstoff Glutaraldehyd oder ein Derivat von Glutaraldehyd, insbesondere ein Acetal, ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Verwendung von Tonmineralen, die nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2  $\mu\text{m}$  oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5  $\mu\text{m}$  ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5  $\mu\text{m}$ , wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen.

Bevorzugt ist eine Verwendung von Tonmineralen mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1  $\mu\text{m}$ .

Vorteilhaft ist eine Verwendung, wobei man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

Das verwendete Tonmineral ist bevorzugt ein Phyllosilikat, besonders bevorzugt ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hektorit.

Die Verwendung kann bevorzugt in der Weise erfolgen, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen für die Vorgerbung, insbesondere für die Chromfrei-Vorgerbung, einsetzt.

Eine weitere bevorzugte Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Chrom- oder Chromfrei-Gerbstoffen für die Nachgerbung einsetzt.

Mit den erfindungsgemäßen Formulierungen und durch die erfindungsgemäße Verwendung werden die folgenden Vorteile erreicht:

Insbesondere wird eine signifikant verbesserte selektive Füllwirkung erreicht, das heißt lose, lockere Bereiche werden bevorzugt aufgefüllt, wodurch eine Verbesserung der Lederqualität und Flächenausbeute erreicht wird.

Die Narbenfestigkeit wird erheblich verbessert, das heißt die Faltenbildung beziehungsweise Splissigkeit an der Oberfläche wird erheblich gemindert oder vermieden.

Die Lederqualität wird auch durch die verbesserte Prägbarkeit gesteigert.

Darüber hinaus wird die Lederqualität durch Erhöhung der Reißfestigkeit verbessert.

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal in der Vorgerbung, insbesondere bei chromfreien Ledern, ist die Falzbarkeit des Halbzeugs. Diese wird durch die Erfindung verbessert, mit der Folge einer verbesserten Oberflächenbeschaffenheit und Dickenegalität der gefalzten Haut sowie einem reduzierten Werkzeug-, insbesondere Messerverschleiß beim Falzvorgang.



Erheblich ist auch der Zeitgewinn durch die verbesserte Prozessfähigkeit infolge der reduzierten Verklebung der Falzmesser.

Erfindungsgemäß wird die Fettverteilung von gleichermaßen nativem wie aufgebrachtem Fett verbessert, mit der Folge einer ebenmäßigeren, ruhigeren Oberfläche. Die Verbesserung der Egalität der Fettverteilung ermöglicht darüber hinaus, in der Nachgerbung bis zu 50 % der Fettungsmittel einzusparen und somit besonders umweltverträgliche Gerbverfahren mit entsprechend geringer Abwasserbelastung zur Verfügung zu stellen.

Ein wesentlicher Verfahrensvorteil liegt in der signifikanten Verbesserung der Umweltverträglichkeit dadurch, dass die Flottenauszehrung, insbesondere bezüglich der Fettungsmittel um bis zu 50 % verbessert wird, mit entsprechend geringerer Abwasserbelastung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

#### **Beispiele B1.1 bis B1.4 und Vergleichsbeispiele V1.0 bis V1.4 Vorgerbung wet white**

Die im Folgenden unter ihrem Markennamen aufgeführten Handelstypen sind Produkte der BASF AG, Ludwigshafen.

Auf eine Stärke 1,6 bis 1,8 mm gespaltene, gepickelte Hautstreifen von je 250 g wurden zusammen mit je 200 g Wasser bei einem pH von 3,0 und 25°C nacheinander mit 3 % wässriger Glutardialdehydlösung (Relugan® GT 24) 60 min lang und anschließend mit 4 % des Sulfongerbstoffes Basyntan® SW behandelt. Nach einer Walkzeit von 90 min wurde mit einer Mischung von 2 Gewichtsteilen Tamol® NA und Natriumformiat auf pH 3,8 bis 4,0 abgestumpft.

In den Vergleichsbeispielen V1 bis V1.4 und den Beispielen 1.1 bis 1.4 wurden den Flotten zusammen mit der Glutardialdehyd-Lösung jeweils 10 g der in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Tonminerale zugesetzt. Die mittleren Teilchengrößen der Tonminerale wurden durch Laserbeugung/Lichtstreuung an frisch bereiteten Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von jeweils 5 % nach ISO 13320-1 bestimmt.

Nach der Vorgerbung wurden jeweils 100 g jeder Flotte über ein 25 µm Sieb-Filter grob gefiltert. Der verbliebene Feststoffanteil wurde in einer Zentrifuge sedimentiert und nach Waschen und Trocknen gewogen.

In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Feststoffanteile der Flotte nach dem Gerbvorgang, jeweils bezogen auf die ursprüngliche Gesamtflotte, aufgeführt. Die Falzbarkeit des vorgegerbten Leders wurde nach einer Notenskala von 1 bis 5 beurteilt. Die Schrumpftemperatur wurde nach DIN 53336 bestimmt, die in folgenden Punkten wie nachstehend aufgeführt modifiziert wurde:

- Punkt 4.1: Die Probestücke hatten die Abmessungen 3 cm · 1 cm, die Dicke wurde nicht bestimmt;  
 Punkt 4.2: es wurde nur eine anstelle von 2 Proben pro Ledermuster geprüft;  
 Punkt 6: entfiel;  
 Punkt 7: die Trocknung im Vakuum-Exsikkator entfiel und  
 Punkt 8: bei Rückgang des Zeigers wurde die Schrumpfungstemperatur abgelesen.

Tabelle 1

	Tonmineral	Mittlere Teilchengröße [µm]	Feststoffanteil Flotte [g]	Falzbarkeit [Note 1 - 5]	Schrumpftemperatur [°C]
V 1.0	-	-	-	3	79
V 1.1	Kaolin	13,2	3,8	3,5	77
V 1.2	Kaolin	7,6	2,9	3	78
V 1.3	Kaolin	5,1	2,7	2,5	78
V 1.4	Kaolin	3,2	1,4	2,5	79
B 1.1	Kaolin	1,3	0,55	1,5	81
B 1.2	Montmorillonit	0,6	0,30	1	83
B 1.3	Kaolin/ Montmorillonit	bimodal 0,6 / 3,2	0,7	1	82
B 1.4	Kaolin/Bentonit	0,2 / 1,3	0,35	1	82

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Vergleichsversuche V1.0 bis V1.4 und der Beispiele nach der Erfindung B1.1 bis B1.4 zeigt eine deutlich Reduzierung des Feststoffanteils in der Flotte nach dem Gerbvorgang (vierte Spalte in Tabelle 1), das heißt eine deutliche Verbesserung der Flottenauszeichnung, sowie eine Verbesserung der Falzbarkeit (5. Spalte) und der Schrumpftemperatur (letzte Spalte).

## Vergleichsbeispiele V2.0 V2.1 und Beispiele B2.1 und B2.2 Nachgerbung wet blue-Oberleder

Ein handelsübliches Zebu-Wetblue-Leder wurde auf eine Stärke von 1,8 bis 2,0 mm gefalzt und geviertelt. Anschließend wurden die Viertel in einem Fass und einer Flottenlänge von 200 %, das heißt einer Flotte von 2 kg wässriger Phase auf 1 kg Leder im Abstand von 10 min mit 2 % Natriumformiat und 0,4 % Natriumbicarbonat sowie 1 % Tamol® NA versetzt. Nach 90 min wurde die Flotte abgelassen und die Zebu-Viertel auf vier separate Walk-Fässer verteilt.

Im Vergleichsbeispiel 2.0 wurde eine 1 %ige wässrige Lösung des Farbstoffs Luganil® Braun bei 25°C in eines der Walk-Fässer zudosiert und anschließend das Zebu-Viertel im Fass 10 min lang gewalkt. .

Danach wurden 3 % Polymergerbstoff Relugan® RV, 5 % Sulfongerbstoff Basyntan® DLX und 2 % Harzgerbstoff Relugan® DLF zugegeben und erneut 20 min bei 10 U/min im Fass gewalkt.

Danach wurde die Haut über 40 min mit 3 % handelsüblichem Vegetabilgerbstoff Mimosa und anschließend weitere 40 min mit 2 Vegetabilgerbstoff Mimosa behandelt.

Danach wurde mit Ameisensäure auf pH 3,6 bis 3,8 abgesäuert. Nach 20 min wurde die Flotte abgelassen und mit 200 % Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100 % Wasser bei 50°C 5 % Lipodermlicker® CMG und 2 Lipodermlicker® PN dosiert. Nach einer Walkzeit von 45 min wurde mit 1 %iger Ameisensäure abgesäuert.

Das gewaschene Leder wurde getrocknet und gestollt und die Qualität bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit und Egalität der Färbung/Fettung nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (unbefriedigend) beurteilt. Darüber hinaus wurden die Zugfestigkeit in Newton nach DIN 53328 und die Stichausreißkraft in Newton gemäß DIN 53331 bestimmt. Der Vergleich der Werte für den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB-Werte) bestätigt die verbesserte Flottenauszehung mit den erfindungsgemäßen Tonmineralen.

Im Vergleichsbeispiel 2.1 wurde gegenüber dem Vergleichsbeispiel 2.0 zusammen mit dem Sulfongerbstoff Basyntan® DLX ein Tonmineral entsprechend Vergleichsbeispiel 1.1, das heißt Kaolin mit einer weiteren Teilchengröße von 13,2 µm, in einer Konzentration von 4 %, zudosiert.

Demgegenüber wurden in den Beispielen B2.1 und B2.2 jeweils 4 % der Tonminerale entsprechend den Beispielen B1.1 und B1.4 zudosiert.

- 5 Die nachstehende Tabelle 2 zeigt eine wesentliche Qualitätsverbesserung bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Egalität der Färbung/Fettung sowie bezüglich Zugfestigkeit und Stichausreißkraft der in den Beispielen B2.1 und B2.2 nach der Erfindung gegenüber den Vergleichsbeispielen V2.0 und V2.1 erhaltenen Leder.

10 Tabelle 2

	Tonmineral	Fülle	Narbenfestigkeit	Weichheit	Zug-Festigkeit [N]	Stichausreißkraft [N]	Egalität/Färbung/Fettung	CSB [mg O <sub>2</sub> /l Flotte]
V 2.0	-	3	3,5	3	428	302	3	16200
V 2.1	V 1.1	3	3	3,5	410	292	2,5	14800
B 2.1	B 1.1	2	2,5	2	452	319	1	10700
B 2.2	B 1.4	1,5	2	2,5	449	328	1,5	6900

### Vergleichsbeispiele V3.0 bis V3.2 und Beispiele 3.1 bis 3.3 Nachgerbung wet white-Möbelleder

15

Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde in ein wet white-Halbzeug überführt, auf eine Stärke von 1,2 mm gefalzt und in Streifen zu je etwa 250 g geschnitten.

20

Im Vergleichsbeispiel V3.0 wurde die Haut mit 150 % Wasser über 40 min bei 35°C mit 3 % Relugan® GT 50, das heißt eine Formulierung, die im Wesentlichen eine wässrige Glutardialdehyd-Lösung umfasst, und 0,5 % Ameisensäure behandelt. Anschließend wurde über 60 min mit 4 % einer Mischung bestehend aus gleichen Teilen Tamol® NA und Natriumformiat behandelt und danach mit 4 % Relugan® SE und 5 % Basyntan® SW, das heißt einem Sulfongerbstoff, über 20 min gewalkt. Danach wurden 6 % des handelsüblichen Vegetabilgerbstoffes Tara und 2 % Harzgerbstoff Relugan® S sowie 2 % Farbstoff Luganil® Braun NGB zudosiert und die Mischung erneut gewalkt. Nach 2 h wurde mit Ameisensäure der pH auf 3,6 gestellt. Als Fettungskomponenten wurden 6 % Lipodermliquor® CMG und 1 % Lipamin® OK zugesetzt. Nach einer Walkzeit von weiteren 60 min wurde erneut mit Ameisensäure auf pH 3,2 abgesäuert und vor dem Ablassen der Flotte Proben zur Bestimmung des Feststoffgehalts derselben, das heißt der Flottenauszehung,

30

gezogen. Die Leder wurden zweimal mit je 100 % Wasser gewaschen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50°C getrocknet.

Die Flottenauszehung sowie die Qualität der Leder bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Egalität und Prägung wurden nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (unbefriedigend) bewertet. Die Bewertung der Flottenauszehung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel). Zur Beurteilung der Prägung wurden die Lederstücke nach dem folgenden Prozedere behandelt: Zugerichtet und mit einer Plattenpresse bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur von 80 bis 100°C 5 sec lang gepresst. Die Güte der Prägung wurde nach den Kriterien Prägetiefe, Egalität und Reminiszenz nach Zugbelastung bemessen.

Im Vergleichsbeispiel V3.0 wurde kein Tonmineral zugesetzt, im Vergleichsbeispiel V3.1 das Tonmineral entsprechend V1.1, das heißt Kaolin mit einer mittleren Teilchengröße von 13,2 µm und im Vergleichsbeispiel V3.2 das Tonmineral entsprechend Vergleichsbeispiel V.1.3 das heißt Kaolin mit einer mittleren Teilchengröße von 5,1 µm.

In Beispiel B3.1 wurde das Tonmineral entsprechend Beispiel B1.1, das heißt ein Kaolin mit der mittleren Teilchengröße von 1,3 µm, in Beispiel 3.2 ein Tonmineral entsprechend Beispiel B1.2, das heißt Montmorillonit mit der mittleren Teilchengröße von 0,6 µm und in Beispiel B3.3 das Tonmineral entsprechend Beispiel B1.3 das heißt eine Mischung aus Kaolin und Montmorillonit mit einer bimodalen mittleren Teilchengrößenverteilung, wobei eine Fraktion eine mittlere Teilchengröße von 0,6 µm und eine zweite Fraktion eine mittlere Teilchengröße von 3,2 µm aufwies.

Tabelle 3

	Ton-mineral	Flotten-Aus-zehrung	Fülle	Nar-ben-festig-keit	Weich-heit	Zug-Festig-keit [N]	Stich-ausreiß-kraft [N]	Egalität	Prä-gung
V 3.0	-	3,0	3	3,5	3	268	192	3	3
V 3.1	V 1.1	4	3	3	3,5	248	188	2,5	3,5
V 3.2	V 1.3	3,5	2,5	2,5	3	259	194	2	3
B 3.1	B 1.1	2,5	2	2,5	2	277	201	1	2,5
B 3.2	B 1.2	2	2	1,5	2	284	223	1	1,5
B 3.3	B 1.3	1,5	1,5	2	2,5	289	218	1,5	1,5

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Vergleichsbeispiele V3.0 bis V3.2 und der Beispiele nach der Erfindung B3.1 bis B3.3 in der Tabelle 3 zeigt eine Verbesserung in sämtlichen Qualitätsmerkmalen, das heißt Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Zugfestigkeit, 5 Stichausreißkraft, Egalität, Prägung sowie in der Flottenauszeichnung.

BASF Aktiengesellschaft

14. August 2002  
B02/0431 IB/HKE/bl**Patentansprüche**

5

1. Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehreren der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

10

15

2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehydgerbstoff Glutaraldehyd oder ein Derivat von Glutaraldehyd, insbesondere ein Acetal ist.

20

3. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm aufweist.

25

4. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Tonmineral vor oder während des Einsatzes desselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

30

5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.

35

6. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, ist.

5 7. Verwendung von Tonmineralen, die nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm, wobei der Anteil  
10 der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Tonminerale einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 µm aufweisen.

15 9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder  
20 Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sachariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

25 10. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.

30 11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kaolinit, Smektit, Muscovit, Montmorillonit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, ist.

35 12. Verwendung von Tonmineralen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen für die Vorgerbung, insbesondere für die Chromfrei-Vorgerbung, einsetzt.



13. Verwendung von Tonmineralen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Chrom- oder Chromfrei-Gerbstoffen für die Nachgerbung einsetzt.

BASF Aktiengesellschaft

14. August 2002  
B02/0431 IB/HKE/bl**Zusammenfassung**

5

Es wird eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung vorgeschlagen, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bi-

10 modale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt,

15 aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehrerer der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.